

GLASS FLAKE

Patent number: JP63201041
Publication date: 1988-08-19
Inventor: SHIMADA SHIGEKI; NAKAGAWA TSUNEFUMI
Applicant: NIPPON GLASS FIBER CO LTD
Classification:
- **international:** C03C17/28
- **european:** C03C12/00; C03C17/28
Application number: JP19870032882 19870216
Priority number(s): JP19870032882 19870216

[Report a data error here](#)

Abstract of JP63201041

PURPOSE:To produce the title glass flake exhibiting an excellent effect as the reinforcing material for a thermoplastic resin, etc., by surface-treating the glass flake with the processing agent contg. an adhesive and a coupling agent. **CONSTITUTION:**The processing agent contg. an adhesive (polyvinyl acetate, etc.) and a coupling agent (gamma-aminopropyltrimethoxysilane, etc.) is diluted with water, etc., and the soln. is coated on the surface of a glass flake and dried. At this time, the mixing weight ratio of the adhesive to the coupling agent is preferably controlled to 1/1-50/1, and 0.1-3.0pts.wt. adhesive and 0.05-1.0pt.wt. coupling agent are preferably added to 100pts.wt. glass flake. In addition, the glass flake having 0.5-7.0µm mean thickness, 5-1,000µm mean particle diameter, and 2-1,000 aspect ratio is appropriately used.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-201041

⑬ Int.Cl.⁴

C 03 C 17/28

識別記号

庁内整理番号

Z-8017-4G

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ガラスフレーク

⑯ 特 願 昭62-32882

⑰ 出 願 昭62(1987)2月16日

⑱ 発 明 者 島 田 茂 樹 三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝子繊維株式会社
内

⑲ 発 明 者 中 川 恒 文 三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝子繊維株式会社
内

⑳ 出 願 人 日本硝子繊維株式会社 三重県津市高茶屋小森町4902番地

㉑ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

明 細 書

1. 発明の名称

ガラスフレーク

2. 特許請求の範囲

(1) 接着剤及びカップリング剤を含む処理剤で表面処理したことを特徴とするガラスフレーク。

(2) 接着剤とカップリング剤との固形成分配合割合が重量比で1:1~50:1である特許請求の範囲第1項に記載のガラスフレーク。

(3) カップリング剤がシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ジルコニア系カップリング剤のいずれかである特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のガラスフレーク。

(4) ガラスフレーク100重量部に対し0.1~3.0重量部の接着剤で表面処理した特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載のガラスフレーク。

(5) ガラスフレーク100重量部に対し0.05~1.0重量部のカップリング剤で表面

処理した特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項に記載のガラスフレーク。

(6) ガラスフレークは、平均厚さ0.5~7.0 μ m、平均粒径5~1000 μ m、アスペクト比2~1000である特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか1項に記載のガラスフレーク。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はガラスフレークに係り、特に熱可塑性樹脂等の補強材として優れた効果を発揮し得るガラスフレークに関する。

[従来の技術]

ガラスフレークはアスペクト比(粒子径/厚さ)が2~1000の鱗片状ガラスで、従来より、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂の補強材、防食ライニング用充質材その他の用途に広く利用されている。

例えば、熱硬化性樹脂にガラスフレークを混合したものを、金属面等にコテ塗りあるいはスプ

レー塗着すると、ガラスフレークは塗膜内で塗布面にほぼ平行に配向し、樹脂に対して30重量%のガラスフレークを混合した場合には、塗膜1mm厚さ当り、約35～40枚のガラスフレークの層が形成される。これにより水分や酸素などの環境剤が塗膜を透過して金属等の母材表面に達する経路長が著しく長くなり、環境剤による腐食が防止されるようになる。

また、熱可塑性樹脂にガラスフレークを混合した複合材では、ガラスフレークの2次元的な補強効果により引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率及び熱変形温度、寸法精度等が改善され、またバリアー性も付与され、優れた特性を有する樹脂が得られるようになる。このようなフレークで強化された樹脂の成形品は、樹脂の流れ方向の成形収縮率と樹脂の流れに直角な方向の成形収縮率がほぼ等しいため、ガラス繊維補強の樹脂に比し成形品のそりが極めて小さくなる。

従来、ガラスフレークは、複合材への使用にあたり、マトリックス樹脂との接着力の増大及び均

フレークと樹脂との界面が脆性的で、両者の親和性が十分でないため、ガラスフレークと樹脂との接着力、密着力が不足し、得られる複合材の物性が十分満足し得るものとはいえず、なお改良の余地が残されているのが現状であった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明のガラスフレークは、接着剤及びカップリング剤を含む処理剤で表面処理したことを特徴とするものである。

本発明においてこの表面処理に用いられる接着剤としては、ポリ酢酸ビニル系、ポリアクリレート系、ポリウレタン系、エポキシ樹脂系及びこれらの共重合体又は変性物が挙げられる。これらのうちポリウレタン系としては、芳香族及び脂肪族イソシアネートタイプでポリエステル型、ポリエーテル型のいずれでもよい。又、エポキシ系としては、ビスフェノールAタイプ、ノボラックエポキシタイプが好適である。

これらの接着剤と併用するカップリング剤としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、

一分散化のために、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ジルコニア系カップリング剤などのカップリング剤で表面処理されることがあった。また、特公昭54-40101号のごとく、無機酸で処理されたり、無機酸で処理した後にシランカップリング剤で表面処理されることもあった。

即ち、従来において、ガラスフレークは主に塗料や反応性インジェクションモールディング(RIM)成形用補強材として用いられており、これらの用途においてはガラスフレークの均一分散性を確保するために、カップリング剤による表面処理が行なわれていた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このようなカップリング剤等による表面処理により、特にシラン系カップリング剤による表面処理により、複合材におけるガラスフレークとマトリックス樹脂との密着性ないし接着性は無処理のものに比しある程度改善される。しかしながら、カップリング剤のみによる表面処理では、ガラス

γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランなどのシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ジルコニア系カップリング剤などのカップリング剤が挙げられる。

本発明において、接着剤及びカップリング剤を含む処理剤は、ガラスフレークとマトリックスとの接着性、密着性向上に有効なものであれば良く、上記のものに何ら限定されるものではない。例えば、処理剤として、更に各種の帯電防止剤、潤滑剤、フィルム形成物質等を併用することもできる。

処理剤中の接着剤とカップリング剤との混合割合は特に制限はなく、接着剤とカップリング剤との重量比で1:1～50:1の割合となるようにするのが好ましい。

ガラスフレークを、接着剤及びカップリング剤

を含有する処理剤で表面処理するには、例えば、所定割合で混合した接着剤及びカップリング剤を、必要に応じて水、有機溶剤で更に2～100倍程度に希釈した処理液を調製し、回転真空加熱装置等を用い、ガラスフレークに装置を回転しつつ処理液を噴霧し、その後乾燥する。

本発明において、ガラスフレークは、ガラスフレーク100重量部に対し、接着剤0.1～3.0重量部、カップリング剤0.01～0.5重量部で表面処理されていることが好ましい。

なお、本発明のガラスフレークとしては、通常提供されているガラスフレークを適用することができ、例えば平均厚さ0.5～7.0 μ m、平均粒径5～1000 μ m、アスペクト比2～1000程度のもものが好適である。

また、ガラスフレークの組成としては、Eガラスのような所謂無アルカリ珪酸塩ガラスやCガラスのような含アルカリ珪酸塩ガラスを用いることができる。後者の例としては、例えば、重量比で60～75%のSiO₂、及び8～20%の

R₂O (Na₂O、K₂Oなどのアルカリ金属酸化物)を主として含有し、(ただしSiO₂+R₂Oは75～90%)、その他に、例えばCaO、MgO、B₂O₃、Al₂O₃、ZnO、Fe₂O₃などの1種又は2種以上を含む、含アルカリ珪酸塩ガラスが挙げられる。

好ましいガラス組成の例を第1表に示す。

第1表

種 類		I※1	II※2	III
組 成 (重 量 %)	SiO ₂	64.6	54.2	72.8
	Al ₂ O ₃	4.1	14.8	1.7
	Fe ₂ O ₃			0.1
	CaO	13.4	21.1	7.3
	MgO	3.3	0.3	3.9
	B ₂ O ₃	4.7	9.0	—
	Na ₂ O	9.8	0.5	13.0
	K ₂ O			0.9
	BaO	0.9	0.3	—

※1：Cガラス

※2：Eガラス

このような本発明のガラスフレークは、ナイロン、飽和ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂等の補強材として極めて有効である。これらのうちでも、特に本発明のガラスフレークは熱可塑性樹脂の補強材として好適である。本発明のガラスフレークを含有する熱可塑性樹脂を押出成形、インジェクション成形した場合、フレークは樹脂マトリックス中に極めて均一に分散される。

[作用]

本発明のガラスフレークは接着剤及びカップリング剤を含む処理剤で表面処理されているため、補強材として樹脂等と混合使用した場合、マトリックス樹脂との密着性及び接着性が高く得られる複合材の物性が大幅に向上される。

接着剤及びカップリング剤を含む処理剤で表面

処理することにより、このような物性の大幅な改善がみられるのは次のような理由によるものと考えられる。

① 接着剤がカップリング剤等の処理剤により有機化されたガラスフレーク表面に強固に接着し、更にマトリックス樹脂と強固に接着する。即ち、ガラスフレークとマトリックス樹脂との界面に、親和性を高める多層構造が形成されるため、ガラスフレークとマトリックス樹脂との接着力及び密着力は著しく向上される。

② 接着剤及びカップリング剤等の処理剤が、ガラスフレーク表面を高い被覆率で覆い、この接着剤と処理剤による被覆層によりマトリックス樹脂とガラスフレークとが強固に連結される。

本発明においては、このような接着剤とカップリング剤を含む処理剤とによる相乗的な作用効果により、ガラスフレークによる物性改善効果が向上し、従って、得られる複合材の物性は大幅に向上する。

[実施例]

以下実施例について説明する。

実施例 1

回転真空加熱装置（容量500ℓ）にガラスフレーク（日本硝子繊維銻製CEF-150）を100kg入れ、装置を回転させつつ、下記配合の処理剤10kgを噴霧し、その後乾燥して、ガラスフレークの表面処理を行なった。ガラスフレーク重量に対する表面処理剤量は、固形分で表わしてシランカップリング剤0.1重量%、接着剤0.7重量%とした。

処理剤配合 (重量%)

アミノシラン	1.5
ウレタンエマルジョン	10.0
水	88.5

70重量部のナイロン6.6に対し、上記の処理を行なったガラスフレークを30重量部加入、スクリーン径50mmφのベント付押出機にて、シリンダー温度290℃で押出成形し、ガラスフレーク強化ナイロンペレットを得た。得られたペレットを乾燥後、射出成形機によって試験片を作

クを用いたこと以外は、各々、実施例1～4と同様にして試験片を作製し、その機械的特性を調べた。結果を第2表に示す。

第2表より、本発明のガラスフレークを配合した複合材は、従来のガラスフレークを配合したものに比し、機械的特性が著しく向上していることが明らかである。

成し、機械的特性を調べた。

結果を第2表に示す。

実施例 2～4

マトリックス樹脂として第2表に示すものを用い、実施例1と同様にして試験片を作製し、その機械的特性を調べた。

ただし、PBT樹脂に対しては、ガラスフレークの表面処理用接着剤としてPBT用エポキシエマルジョンを用いた。また、AS樹脂に対しては、ガラスフレークの処理剤として、下記配合の処理剤を用いた。

AS樹脂用処理剤 (重量%)

アミノシラン	1.5
ポリエチルオキサゾリン	10.0
第4級アンモニウム塩 (帯電防止剤)	0.2
水	88.3

結果を第2表に示す。

比較例 1～4

アミノシランのみで表面処理したガラスフレーク

第 2 表

例	ガラスフレーク (30重量部)	樹脂 (70重量部)	引張強度 (kg/cm ²)	曲げ強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	アイゾット 強度 (kg.cm/cm)
実施例	1	接着剤 + アミノシラン 処理品	ナイロン6.6	1050	1750	65900
	2		PBT	800	1390	70400
	3		AS	780	1150	81000
	4		PPD	730	1270	65200
比較例	1	アミノシラン 処理品	ナイロン6.6	950	1800	62800
	2		PBT	730	1270	67000
	3		AS	720	1080	78000
	4		PPD	670	1190	62400

実施例 5

下記配合の処理剤を用い、実施例1と同様の方法でガラスフレークを表面処理した。

処理剤	(重量%)
アミノシラン	2
エポキシエマルジョン	10
水	88

70重量部のナイロン6.6に上記表面処理ガラスフレーク30重量部を加え、実施例1と同様にして押出し成形し、ガラスフレーク強化ナイロンペレットを得た。次に、このペレットを同じく50mmφの押出し機にて熔融後、Tダイにて厚さ0.5mmのシートを成形し、得られたシートの物性を調べた。

結果を第3表に示す。

比較例 5

アミノシランのみで表面処理したガラスフレークを用いたこと以外は実施例5と同様にしてシートを成形し、得られたシートの物性を調べ、結果を第3表に示した。

第 3 表

例	ガラスフレーク	透湿度 (g/m ² ・24Hr)	酸素透過度 (ml/m ² ・h)
実施例 5	接着剤+アミノ シラン処理品	5	0.9
比較例 5	アミノシラン 処理品	8	1.5

第3表より、本発明のガラスフレークを配合した複合材は、シールド効果が極めて高いことが明らかである。

[発明の効果]

以上詳述した通り、本発明のガラスフレークは、接着剤及びカップリング剤を含む処理剤で表面処理されたものであって、樹脂マトリックスとの密着力、接着力が極めて高い。このため、本発明のガラスフレークを用いることにより引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率、熱変形温度、寸法精度、シールド性、成形性等の諸特性が大幅に改善されたガラスフレーク強化複合材が提供される。

代理人 弁理士 重野 剛